

Année 1936

N°

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

(MENTION SCIENCES)

PAR

Paul AUBERTEIN

Ingénieur Chimiste I.C.N.
Assistant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des séries du camphre et de la fenchone.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 29 Octobre 1936 devant la Commission d'examen

Président . . . MM. TRAVERS

Examineurs . } VAVON
CORNUBERT

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage

1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547406_0062

Année 1936

N°

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

(MENTION SCIENCES)

PAR

Paul AUBERTEIN

Ingénieur Chimiste I.C.N.
Assistant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des séries du camphre et de la fenchone.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 29 Octobre 1936 devant la Commission d'examen

Président . . . MM. TRAVERS

Examineurs . } VAVON
CORNUBERT

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage

1936

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: M. GAIN

Doyen honoraire: M. LEAU

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE, DELATOUR,
RICHARD, FRIEDEL

Professeurs:

MM. CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N.	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
N.	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
JOLY	Géologie de Lorraine.

Maîtres de conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de cours:

M. DUBREIL

Analyse supérieure.

Secrétaire: N.



A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

À MON MAÎTRE

M. G. VAVON

Professeur de Chimie organique à la Sorbonne

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

Dans le présent travail, nous avons étudié les séries du camphre, de l'épicamphre, de la fenchone et de l'isofenchone; nous les avons comparées par quelques vitesses de réaction portant sur la fonction cétone, ainsi que sur les alcools et amines qui en dérivent.

La littérature, en effet, ne donne à ce sujet que quelques vagues indications: WALLACH (1) signale, par exemple, que la fenchone résiste à l'action de l'acide nitrique concentré, tandis que le camphre est attaqué. DELÉPINE (2) indique une séparation des mélanges camphre et fenchone par formation de semi-carbazone: celle du camphre se dépose la première.

Si l'on examine les préparations d'oxime de ces cétones, il apparaît nettement qu'elles ne se font pas avec la même facilité.

Quant à la formation d'éthers-sels des alcools, les auteurs indiquent généralement un temps de chauffe qui paraît empirique, de même en ce qui concerne la saponification de ces éthers-sels; dans beaucoup de cas, la réaction est terminée bien avant le temps indiqué et le chauffage prolongé est non seulement inutile, mais peut encore favoriser des isomérisations ou racémisations possibles.

(1) WALLACH, A. 1891, t. 263, p. 130.

(2) DELÉPINE, Bl. 1924, t. 35, p. 1330.

Il est aisé de voir par ces quelques exemples combien les comparaisons sont peu précises puisqu'on ne trouve pas de renseignements quantitatifs. C'est pourquoi nous avons essayé d'apporter quelques précisions à cette question, et nous avons été conduit à rechercher l'obtention d'isomères non encore connus.

Nous avons divisé ce travail en deux parties, chacune d'elles comprenant plusieurs chapitres.

PREMIÈRE PARTIE - PRÉPARATIONS

Premier chapitre: série de la fenchone. — Nous avons extrait la fenchone de l'essence de fenouil amer et cherché à préparer les deux alcools ainsi que les deux amines qui en dérivent, mais nous avons échoué: l'hydrogénation catalytique au noir de platine et la réduction à l'hydrogène naissant fournissent le même fenchol et la même fenchylamine.

Deuxième chapitre: série de l'isofenchone. — L'isofenchol et l'isofenchone ont été préparés à partir de *l. fenchol*, mais les rendements étant très faibles et la matière première très coûteuse, nous n'avons pas pu étudier l'hydrogénation catalytique de l'isofenchone, ni préparer les amines correspondantes.

Troisième chapitre: série de l'épicamphre. — Nous avons préparé l'épicamphre ainsi que les deux alcools et les deux amines qui en dérivent.

Le quatrième chapitre se rapporte à l'obtention d'une deuxième forme cristalline de *l'oxime du camphre* fondant à 111°.

DEUXIÈME PARTIE - MESURES

Dans un *premier chapitre*, nous comparons entre elles un certain nombre de *cétones*: fenchone, isofenchone, camphre, épicanphre, isonitrosocamphre, camphoquinone, et oxyépicanphre, au point de vue de leur *vitesse d'oximation* par le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de quantités variables de soude.

Dans un *deuxième chapitre*, nous étudions les vitesses de saponification des phtalates acides et d'éthérification, par l'acide acétique, des *alcools* suivants: fenchol, isofenchol, bornéol, isobornéol, épi-bornéol et épiisobornéol.

Enfin le *troisième chapitre* se rapporte à l'étude de la vitesse de réaction du pipéronal sur quelques amines: fenchylamine, bornylamine, néobornylamine, épi-bornylamine et épinéobornylamine.

Ce travail a été effectué sous la bienveillante direction de M. le Professeur VAVON qui nous a toujours prodigué ses conseils avec une attention toute paternelle; nous le prions d'accepter, ici, l'expression de notre vive reconnaissance et de nos sentiments dévoués.

Nous assurons à M. TRAVERS, Directeur de l'Ecole Supérieure des Industries Chimiques, toute notre gratitude pour l'intérêt qu'il nous a témoigné ainsi que pour les facilités de travail qu'il nous a accordées au Laboratoire de chimie organique.

Nous remercions M. le Doyen CORNUBERT qui a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Enfin, nous adressons nos remerciements à M. ANZIANI, qui nous a bien souvent aidé de ses conseils.

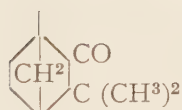
PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATIONS

CHAPITRE PREMIER

Série de la Fenchone

d. FENCHONE



La fenchone a tout d'abord été retirée de l'essence de fenouil amer (3-4); elle a été ensuite caractérisée dans un certain nombre d'autres essences naturelles: dans l'huile de lavandula dentata (5), dans l'huile de Thuja plicata (6-7), dans l'essence de Thuja du Caucase (8-9) et dans l'essence de fenouil russe (10). C'est un liquide

$$E = 192^{\circ}\text{--}193^{\circ}, [\alpha]_D = + 62.76 \text{ (sans solvant)}$$

-
- (3) WALLACH et HARTMANN, A. 1890, t. 259, p. 325.
 - (4) SCHIMMEL et C^o, Ber. avril 1890, p. 20.
 - (5) SCHIMMEL et C^o, Ber. avril 1908, p. 58.
 - (6) BRANDEL et DEWEY, C. 1908, II, p. 948.
 - (7) ROSE et LIVINGSTON, Am. Soc. 1912, t. 34, p. 201.
 - (8) RUTOWSKI, C. 1927, II, p. 2723.
 - (9) RUTOWSKI, C. 1928, II, p. 2413.
 - (10) RUTOWSKI, C. 1930, II, p. 320.

Nous l'avons extraite de l'essence de fenouil amer; celle-ci est d'abord soumise à une série de distillations fractionnées en vue d'isoler la fraction 187°-197° qui contient la fenchone à côté d'impuretés impossibles à éliminer par distillation. La fraction ainsi obtenue se purifie bien par la méthode de WALLACH (1) qui repose sur la grande stabilité de la fenchone vis-à-vis de l'acide nitrique concentré par rapport à l'attaque facile des impuretés.

La fraction 187°-197° est chauffée, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, avec trois fois son poids d'acide nitrique concentré; une réaction vive se déclanche bientôt avec production de vapeurs nitreuses; il suffit alors de continuer le chauffage très doucement jusqu'à ce que les vapeurs qui se dégagent deviennent presque incolores. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, on décante l'huile qu'on lave à la soude et entraîne à la vapeur.

Nous avons également soumis à ce traitement la fraction 175°-187° qui nous a fourni une nouvelle quantité de fenchone; mais dans ce cas, l'action de l'acide nitrique est excessivement brutale: la réaction démarre d'une manière presque explosive et s'emballe.

Il suffit alors, pour éviter ce danger, de chauffer l'acide nitrique seul et d'y faire tomber l'huile goutte à goutte; de cette manière, la réaction d'oxydation se déclanche sur une faible quantité de substance et ne peut prendre un caractère trop vif.

La fenchone obtenue par entraînement est rectifiée:

$$E = 189^{\circ}\text{-}190^{\circ}, [\alpha]_D = + 64.8 \text{ (sans solvant)}$$

Nous en avons recueilli 105 gr. à partir de 2 kgr. d'essence de fenouil amer.

La fenchone ainsi obtenue est presque pure; nous l'avons employée telle pour les préparations ultérieures.

Pour avoir la fenchone tout à fait pure, on peut faire cristalliser sa semicarbazone, puis décomposer celle-ci par un acide dilué. La fenchone ainsi purifiée présente les constantes suivantes:

$$\begin{aligned} E &= 192^{\circ}\text{--}193^{\circ} \\ [\alpha]_D &= + 65^{\circ}8; [\alpha]_v = + 76^{\circ}; [\alpha]_b = + 151^{\circ} \text{ (a)} \\ &\text{(sans solvant)} \end{aligned}$$

I. FENCHOL

HISTORIQUE

Le *l.* fenchol a été préparé par réduction de *d.* fenchone au moyen du sodium et de l'alcool éthylique ou amylique (11 à 18), ainsi que par action de certains organomagnésiens sur la fenchone (19-20). Tous ces auteurs ne décrivent qu'un seul fenchol fondant à

(a) $[\alpha]_D$, $[\alpha]_v$ et $[\alpha]_b$ correspondent aux trois raies de l'arc au mercure: $\lambda_D = 578 \text{ m}\mu$, $\lambda_v = 546 \text{ m}\mu$, $\lambda_b = 436 \text{ m}\mu$.

(11) WALLACH, A. 1891, t. 263, p. 143.

(12) GARDNER et COCKBURN, Soc. 1898, t. 73, p. 276.

(13) BERTRAM et HELLE, J. f. pr. Ch. 1900, t. 61, p. 294.

(14) KONDAKOW et LUTSCHININ, J. f. pr. Ch. 1900, t. 62, p. 3.

(15) KONDAKOW et SCHINDELMEISER, J. f. pr. Ch. 1907, t. 75, p. 536.

(16) QVIST, A. 1918, t. 417, p. 294.

(17) NAMETKIN et SSELIWANOWA, J. f. pr. Ch. 1923, t. 106, p. 29.

(18) NAMETKIN, A. 1924, t. 440, p. 60.

(19) KONOWALOW, MILLER et TIMTSCHENKO, C. 1906, II, p. 312.

(20) LEROIDE, An. Ch. 1921, t. 116, p. 354.

45°-47° et ayant un pouvoir rotatoire variant de — 10 à — 15°.

D'après KENYON et PRISTON (21) la *d.* fenchone, réduite par le sodium et l'alcool, conduit à un mélange de deux fenchols α et β dans les proportions de 9 à 1, qu'ils séparent par l'intermédiaire du phtalate acide, phtalate double de magnésium et *p.* nitrobenzoate.

Ils donnent pour ces fenchols les constantes suivantes :

α fenchol $F = 47^\circ$, $[\alpha]_D = -13.48$ (alcool, 5 %)

Phtalate acide $F = 146^\circ$, $[\alpha]_D = +21.6$ (alcool, 5 %)

β fenchol $F = 3^\circ-4^\circ$, $[\alpha]_D = -24.4$ (alcool, 5 %)

Phtalate acide $F = 153^\circ$, $[\alpha]_D = +11.3$ (alcool, 5 %)

Les auteurs considèrent ces deux fenchols comme stéréoisomères après une étude polarimétrique comparative de leurs éthers avec ceux de bornéol et isobornéol.

L' α fenchol se comportant d'une manière analogue au bornéol serait le trans par rapport au pont CH^2 , le β fenchol serait le cis.

KONDAKOW (22) déshydrate, au moyen de sulfate acide de potassium, le produit de réduction de *d.* fenchone par le sodium et l'alcool, en vue de préparer le fenchène; du résidu, il retire de l' α fenchol

$F = 48^\circ 5-49^\circ$, $[\alpha]_D = -5.36$ (alcool, 6,56 %)

qui conduit à un phtalate acide

$F = 145^\circ 5$, $[\alpha]_D = +21.05$ (alcool, 4,68 %)

(21) KENYON et PRISTON, Soc. 1925, t. 127, p. 1472.

(22) KONDAKOW, C. 1929, II, p. 877.

Cet α fenchol a des constantes physiques différentes de celui de KENYON et PRISTON; KONDAKOW attribue cette différence au fait de l' α fenchol de ces derniers n'est pas pur et contient encore du β fenchol: leur procédé de séparation ne serait donc pas bon.

Le fenchol se forme également en petites quantités à partir de pinène et a été caractérisé dans un grand nombre d'essences naturelles.

Hydrogénation catalytique de d. fenchone

Nous venons de voir que la préparation du β fenchol par la méthode de KENYON et PRISTON (*loc. cit.*) est longue, nécessite une quantité importante de fenchol brut, et que la séparation des deux isomères ne semble pas bonne. C'est pourquoi nous avons essayé d'obtenir le β fenchol par un autre procédé: l'hydrogénation catalytique au noir de platine.

En effet, une série de travaux effectués au laboratoire de M. VAVON ont montré que l'hydrogénation au noir de platine conduit à un mélange riche en l'isomère cis, alors que la réduction à l'hydrogène naissant (sodium et alcool) fournit un mélange riche en trans.

La difficulté était de réaliser l'hydrogénation de la fenchone qui est très encombrée au voisinage de la fonction cétone. MM. VAVON et COUDERC (23) étudiant la facilité d'hydrogénation en fonction de la structure ont montré que la fenchone ne se laisse pas hydrogéner dans les conditions habituelles.

(23) VAVON et COUDERC, *Bul. Soc. Ch. Belge* 1927, t. 36, p. 57.

Nous avons repris cette opération en nous plaçant dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire en solution acétique avec un poids de catalyseur double de la quantité de substance à hydrogéner : après plusieurs heures d'agitation, la quantité d'hydrogène absorbé est pratiquement nulle.

Afin de nous assurer que la non fixation d'hydrogène ne provenait pas d'un empoisonnement du catalyseur, nous avons décanté la solution et agité avec un autre platine durant 4 à 5 heures ; dans ce cas encore, on ne note aucune fixation sensible.

Nous avons alors fait construire un appareil nous permettant d'étudier l'influence de la pression sur la vitesse d'hydrogénation. La solution à hydrogéner et le platine sont introduits dans un erlenmeyer calé à l'intérieur d'un autoclave muni d'un robinet à trois voies permettant de le mettre en relation, soit avec la trompe, soit avec une bombe à hydrogène.

Après avoir fait le vide, on introduit l'hydrogène et agite sur une machine à secouer. Nous travaillons avec une pression initiale de 30 à 35 kgr. Un manomètre indique la diminution de pression et permet ainsi de calculer le volume d'hydrogène fixé (après étalonnage de l'appareil).

Nous nous sommes rendu compte sur deux exemples que l'influence de la pression est très nette : —35 gr. d' α pinène sont ainsi totalement hydrogénés en 6 minutes, alors qu'il faut 3 heures à pression ordinaire, —15 gr. d'o-crésol demandent 6 heures à pression ordinaire, tandis que 30 gr. sont entièrement réduits en 40 minutes sous pression.

Après ces résultats positifs, nous avons soumis la fenchone à l'hydrogénation catalytique sous pression en opérant dans l'acide acétique sur 3 gr. de substance avec un poids égal de bon catalyseur.

Une mesure polarimétrique avant et après l'hydrogénation nous renseigne sur le volume d'hydrogène fixé d'une façon plus précise que la lecture au manomètre. Nous constatons ainsi que la quantité de fenchone hydrogénée est d'environ 30 % pour la première opération, 46 % pour la deuxième et 72 % pour la troisième; le pourcentage reste ensuite stationnaire durant quelques hydrogénations, puis diminue rapidement; le platine s'use très vite. Nous avons ainsi traité 21 gr. de fenchone.

PHTALATE DE FENCHYLE

Les solutions hydrogénées sont réunies et traitées en vue d'extraire l'alcool fenchylique: on distille la majeure partie de l'acide acétique sous vide et on traite par de la soude à chaud afin de neutraliser l'acide restant et de saponifier l'acétate qui a pu se former. On ajoute un peu d'eau, on décante et extrait à l'éther de pétrole.

Après distillation de cette solution éthérée, il reste un mélange huileux de fenchone et de fenchol qu'on sépare par chauffage avec de l'anhydride phtalique en léger excès durant 5 heures. Au bout de ce temps, on laisse refroidir et reprend par la soude et l'éther jusqu'à dissolution totale; l'éther a pour but d'éloigner les produits neutres. Il arrive qu'il se forme trois cou-

ches; ceci est dû, en général, à ce que la solution alcaline est trop concentrée; il suffit alors d'ajouter un peu d'eau pour avoir une bonne décantation. Il faut aussi que la quantité d'éther soit suffisante, sinon le phtalate double passe dans la couche éthérée avec les produits neutres et l'on est surpris de ne trouver qu'une quantité infime de phtalate après traitement de la couche aqueuse. Dans ce cas, une addition d'eau et d'éther ou éther de pétrole à la couche décantée provoque la séparation du phtalate double.

Lorsqu'on obtient deux couches bien nettes, on décante et extrait la couche aqueuse à l'éther, puis une deuxième fois à l'éther de pétrole. On a ainsi le phtalate double de sodium et de fenchyle en solution aqueuse; par addition d'acide sulfurique le phtalate acide de fenchyle précipite, on l'extrait au chloroforme qui a l'avantage de ne pas dissoudre l'acide phtalique; quand celui-ci est en excès, on l'essore afin de pouvoir décanter facilement; on sèche la solution chloroformique, on distille et fait cristalliser le phtalate par addition d'un peu d'éther de pétrole ou de ligroïne.

Pour les premières cristallisations, il est bon d'employer le mélange benzène, ligroïne de préférence à l'alcool aqueux qui a tendance à favoriser la séparation du phtalate sous forme de cristaux pâteux difficiles à essorer. Cet inconvénient étant écarté, l'alcool aqueux donne de très bons résultats pour terminer la purification et il présente sur la ligroïne et le benzène l'avantage non négligeable de diminuer beaucoup le

pouvoir sternutatoire qui est très grand pour les phtalates d'alcools terpéniques.

Après purification dans le benzène puis l'alcool aqueux, il nous reste 7 gr. de phtalate présentant les constantes suivantes:

$$F = 145^{\circ}, [\alpha]_D = + 21^{\circ}3 \text{ (alcool, 10 \%)}$$

FENCHOL

Le phtalate acide de fenchyle pur est saponifié par chauffage au bain-marie avec de la soude hydroalcoolique durant 3 heures. Le fenchol formé est ensuite entraîné à la vapeur.

$$F = 45^{\circ}, [\alpha]_D = - 13^{\circ} \text{ (alcool, 10 \%)}$$

Les constantes physiques de ce fenchol et de son phtalate acide sont très voisines de celles indiquées par KENYON et PRISTON pour l'isomère α et le phtalate correspondant; on peut admettre, d'après les considérations de ces auteurs que nous avons obtenu le fenchol trans.

L'hydrogénation de fenchone au noir de platine semble donc conduire au même fenchol que la réduction par le sodium et l'alcool, contrairement à ce que nous avions espéré en considérant les résultats obtenus jusqu'alors.

Cette anomalie peut s'expliquer du fait que la fenchone présente un encombrement peu différent de part et d'autre de la fonction cétone, car d'après les exemples d'hydrogénation au noir de platine étudiés au laboratoire de M. VAVON, on obtient une forte

proportion de cis lorsque la molécule présente une grande dissymétrie.

Au cours de l'hydrogénation catalytique de fenchone, il s'est sans doute formé un peu de cis à côté du trans; nous ne l'avons pas caractérisé, car pour entreprendre la séparation des deux isomères il nous fallait préparer une quantité suffisante de fenchol et cela nous aurait demandé trop de temps, de sorte que nous avons abandonné la préparation de cet isomère.

Réduction de *d.* fenchone à l'hydrogène naissant

Nous avons purifié une certaine quantité de *l.* fenchol obtenu par réduction de *d.* fenchone avec le sodium et l'alcool absolu, en vue de préparer l'isofenchone. Pour cela, nous avons fait l'oxalate comme l'indique QVIST (24), par chauffage de fenchol brut avec le même poids d'acide oxalique à 125° durant 5 heures.

L'oxalate est cristallisé dans l'alcool :

$$F = 92^{\circ}\text{--}93^{\circ}$$

l. FENCHOL

L'oxalate saponifié conduit au *l.* fenchol :

$$F = 47^{\circ}\text{--}48^{\circ}, [\alpha]_D = -11.7 \text{ (alcool, 5 \%)}$$

PHTALATE ACIDE DE *l.* FENCHYLE

Nous en avons préparé une petite quantité en vue d'étudier sa vitesse de saponification.

(24) QVIST, A. 1918, t. 417, p. 294.

Des poids égaux de fenchol et d'anhydride phtalique sont chauffés au bain de paraffine à 140-150° durant 4 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est traité comme précédemment (p. 19); le phtalate purifié par cristallisations dans le benzène et l'alcool présente les constantes suivantes:

$$F = 145^{\circ}, [\alpha]_D = +21^{\circ}7 \text{ (alcool, 5 \%)}$$

d. FENCHONE OXIMES

On connaît aujourd'hui deux fenchone oximes fondant à 165° et à 123°.

L'oxime de *d.* fenchone a tout d'abord été préparée par WALLACH (25-26-27) en faisant agir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur la fenchone en présence de potasse; les constantes physiques qu'il indique montrent qu'il obtenait un mélange des deux oximes. D'autres auteurs (28 à 31) ont ensuite amélioré la préparation et obtiennent l'oxime fondant à 165°. C'est DELÉPINE (32) qui le premier a préparé l'oxime 123° en modifiant quelque peu la méthode de RIMINI (28). HÜCKEL (33) indique une séparation des deux isomères par formation intermédiaire du dérivé benzoylé.

(25) WALLACH et HARTMANN, A. 1890, t. 259, p. 326.

(26) WALLACH, A. 1891, t. 263, p. 136.

(27) WALLACH et BINZ, A. 1893, t. 276, p. 317.

(28) RIMINI, G. 1896, t. 26, II, p. 502.

(29) MAHLA et TIEMANN, B. 1896, t. 29, p. 2818.

(30) COCKBURN, Soc. 1899, t. 75, p. 503.

(31) WALLACH et WESTPHALEN, A. 1901, t. 315, p. 278.

(32) DELÉPINE, C.R. 1924, t. 178, p. 1721 et Bl. 1924, t. 35, p. 1330.

(33) HÜCKEL et SACCHS, A. 1932, t. 498, p. 166.

Nous avons préparé les deux oximes de la *d.* fenchone décrites dans la littérature en utilisant la méthode de RIMINI (*loc cit.*) pour l'une et la variante indiquée par DELÉPINE (*loc. cit.*) pour l'autre: une molécule de fenchone en solution alcoolique est chauffée au bain-marie durant 6 à 10 heures avec 7,6 molécules de soude solide et 3 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine, ce dernier étant introduit en trois ou quatre portions à deux heures d'intervalle.

Lorsque, comme RIMINI, on distille ensuite la majeure partie de l'alcool et ajoute un peu d'eau, on récolte une oxime fondant à 165°,

$$[\alpha]_D = + 46^{\circ}5 \text{ (alcool)}$$

Tandis que si on applique la technique de DELÉPINE qui consiste à ajouter 4 à 5 parties d'eau *sans chasser l'alcool*, on obtient une fenchone oxime

$$F = 123^{\circ}, [\alpha]_D = + 129^{\circ}3 \text{ (alcool)}$$

Nous n'avons jamais obtenu un rendement théorique comme l'indiquent les auteurs. Cette préparation présente, en outre, l'inconvénient de consommer de grosses quantités d'hydroxylamine.

D'autre part, M. ANZIANI (34) a montré que cette dernière est démolie assez rapidement par la soude à chaud; il est donc inutile de chauffer aussi longtemps, car, dans ces conditions, l'hydroxylamine en excès est bien vite décomposée.

(34) ANZIANI, thèse de doctorat Nancy 1936.

Pour ces raisons, nous préconisons l'une ou l'autre des deux préparations suivantes, qui ne sont qu'une application des résultats obtenus dans l'étude des vitesses d'oximation. (Deuxième partie, chapitre premier).

Première préparation

Nous avons opéré en solution hydroalcoolique à 65 % environ et à la concentration N/2 en cétone, avec les proportions suivantes: pour 1 molécule de fenchone, 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,2 molécule de soude.

Dans un ballon de 1.000 c.c., on mélange: 30 gr. de *d.* fenchone en solution dans 270 c.c. d'alcool, 28 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 50 c.c. d'eau et 80 c.c. d'une solution 3 N de soude. On obtient ainsi une solution homogène qu'on chauffe au bain-marie, avec réfrigérant ascendant: on suit la réaction en faisant des prélèvements qu'on titre par l'acide sulfurique en présence de bleu de bromophénol. Au bout de 14 heures, la réaction est terminée. Par refroidissement une partie de l'oxime cristallise; il suffit d'étendre d'eau pour l'obtenir en totalité avec un rendement théorique, et à peu près pure: $F = 164-165^{\circ}$.

Deuxième préparation

Nous avons également opéré à la concentration N/2 en cétone et en solution hydroalcoolique à 70 %, mais en utilisant une quantité moindre de chlorhydrate d'hydroxylamine: 1,5 molécule pour une de fenchone et 0,9 molécule de soude.

Dans un ballon de 500 c.c., on mélange: 15 gr. de fenchone en solution dans 145 c.c. d'alcool, 10,5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 25 c.c. d'eau et 30 c.c. de soude aqueuse 3 N. Le tout est chauffé au bain-marie avec réfrigérant ascendant; la réaction, suivie comme dans le cas précédent, est terminée au bout de 20 heures. Après refroidissement et addition d'eau, on recueille avec un rendement théorique une oxime fondant à 163-165°.

L'oxime brute provenant de ces deux opérations, après une cristallisation dans l'alcool, présente les constantes suivantes:

$$\begin{aligned} F &= 164^{\circ}5-165^{\circ} \\ [\alpha]_D &= +48^{\circ}3; [\alpha]_v = +58^{\circ}3; [\alpha]_b = +110^{\circ} \\ &\quad (\text{alcool, } 2 \text{ } \%) \end{aligned}$$

Ces méthodes ont l'avantage d'être plus économiques que celle de RIMINI, car elles consomment moins d'hydroxylamine et très peu de soude, tout en donnant un rendement théorique que nous n'avons jamais obtenu autrement.

Dans nos préparations, le milieu n'est pas alcalin, et on n'obtient pas l'oxime 123°; ceci confirme les données de DELÉPINE indiquant que l'obtention d'oxime 123° est due à ce que le milieu est fortement alcalin.

FENCHYLAMINE

La littérature donne la description d'une *l.* fenchylamine :

$$E = 195^{\circ}, [\alpha]_D = 24^{\circ}89 \text{ (sans solvant)}$$

préparée soit par saponification du dérivé acétylé, provenant de l'action du formiate d'ammoniaque sur la fenchone (35-36), soit par réduction de la *d.* fenchone oxime avec le sodium et l'alcool absolu (37).

Or, la structure de la fenchone laisse prévoir l'existence possible de deux fenchylamines : une *cis* et une *trans*.

Nous avons essayé de préparer le deuxième isomère à partir de fenchone oxime et de fenchone imine par hydrogénation au noir de platine.

Hydrogénation de fenchone oxime au noir de platine

Nous avons opéré sur 4 gr. d'oxime de fenchone en solution dans l'acide acétique, avec 3 gr. de catalyseur. Quand la fixation d'hydrogène est terminée, on décante et chasse la majeure partie de l'acide acétique sous vide, on reprend le résidu par de l'éther et lave à la soude ; on sèche la solution éthérée et distille. La quantité d'amine ainsi obtenue étant trop faible pour qu'on puisse déterminer son point d'ébullition, nous l'avons caractérisée en faisant une *base de Schiff* avec l'aldéhyde anisique.

(35) WALLACH, A. 1891, t. 263, p. 140.

(36) WALLACH et GRIEPENKERL, A. 1892, t. 269, p. 358.

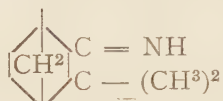
(37) WALLACH et BINZ, A. 1893, t. 276, p. 300.

Celle-ci se fait très bien en chauffant l'amine quelques instants avec la quantité correspondante d'aldéhyde anisique en solution alcoolique. Après cristallisations dans l'alcool :

$$F = 54^{\circ}, [\alpha]_D = +78^{\circ}3 \text{ (chloroforme, 15 \%)}$$

Cette anisalfenchylamine a les mêmes constantes que celle décrite dans la littérature (37).

FENCHONE IMINE



Nous avons préparé de la fenchone imine suivant le procédé de MAHLA et TIEMANN (38) par action d'acide nitreux sur la fenchone oxime en solution étherée, mais nous avons quelque peu modifié le mode opératoire: on prépare tout d'abord une solution environ normale d'acide nitreux dans l'éther; pour cela, on fait une solution aqueuse concentrée de nitrite de soude que l'on place dans un erlenmeyer refroidi par un mélange glace-sel; on y ajoute de l'éther et introduit par petites portions, et en agitant un peu moins de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour décomposer tout le sel. On décante et titre la solution étherée d'acide nitreux, puis on y dissout un poids

(38) MAHLA et TIEMANN, B. 1896, t. 29, p. 2818; B. 1901, t. 34, p. 3777.

d'oxime de fenchone tel qu'il y ait environ 50 % d'acide nitreux en excès et on abandonne une nuit à température ordinaire. Il se forme du nitrate d'imine qui précipite, on l'essore; par distillation de la solution étherée, on obtient de la fenchone nitrimine. Ces deux produits, par action d'ammoniaque commerciale à froid conduisent à la fenchone imine qui se sépare sous forme d'huile; on décante, extrait à l'éther, sèche sur de la potasse et distille; c'est un liquide incolore, $E = 74-76^{\circ}$ (sous 9 mm.).

Hydrogénation catalytique de fenchone imine

Premier essai. — 4 gr. de fenchone imine sont dissous dans 50 c.c. d'acide acétique et hydrogénés en présence de 4 gr. de noir de platine. L'amine formée est extraite comme précédemment et caractérisée sous forme d'anisalfenchylamine; celle-ci présente les mêmes constantes que ci-dessus.

Deuxième essai. — 4 gr. de fenchone imine sont dissous dans 50 c.c. d'alcool contenant 3,5 gr. d'acide chlorhydrique et hydrogénés avec 3,5 gr. de catalyseur. Après distillation de l'alcool et cristallisation dans l'eau, le chlorhydrate de fenchylamine obtenu possède un pouvoir rotatoire:

$$[\alpha]_D = -5^{\circ} \text{ (eau, 10 \%)}$$

TCHUGAEFF (39) indique:

$$[\alpha]_D = 4^{\circ}80 \text{ (eau, c = 10)}$$

(39) TCHUGAEFF, B. 1913, t. 46, p. 2758.

Nous constatons ainsi qu'à partir d'oxime ou d'imine, l'hydrogénation catalytique ne nous a pas fourni la deuxième fenchylamine que nous cherchions ; nous obtenons la même amine que par réduction à l'hydrogène naissant. Ce fait qui paraît anormal par rapport aux résultats obtenus dans les séries voisines peut s'interpréter de la même manière qu'en ce qui concerne les fenchols.

Réduction de fenchone oxime par l'hydrogène naissant

Nous avons préparé de la *l.* fenchylamine en réduisant l'oxime de fenchone par le sodium et l'alcool absolu.

On dissout l'oxime dans de l'alcool absolu bouillant et introduit rapidement trois fois la quantité théorique de sodium. Au bout d'un certain temps, on peut chauffer légèrement et ajouter de l'alcool pour accélérer la réaction. Quand tout le sodium est disparu, on décompose l'éthylate par addition de glace et acidifie par de l'acide chlorhydrique concentré ; il se forme alors un abondant précipité de chlorure de sodium qu'on essore et lave avec un peu d'alcool. On distille ensuite les eaux-mères jusqu'à élimination de tout l'alcool. Le résidu est une solution aqueuse de chlorhydrate de fenchylamine qu'on extrait plusieurs fois à l'éther pour éliminer les produits neutres. On déplace ensuite l'amine par neutralisation avec de la soude à 10 % et extrait à l'éther, puis à l'éther de pétrole.

CHLORHYDRATE DE L. FENCHYLAMINE

La solution étherée de fenchylamine est séchée sur NaOH puis saturée d'acide chlorhydrique sec. Le chlorhydrate de fenchylamine précipite partiellement, car il est assez soluble dans l'éther. C'est un beau solide blanc qu'on fait cristalliser dans l'eau :

$$[\alpha]_d = - 5.6 \text{ (eau, 10 \%)}$$

L. FENCHYLAMINE

Le chlorhydrate de fenchylamine est dissous dans un peu d'eau; on neutralise par de la soude à 10 % et extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur de la soude puis distillée et rectifiée.

C'est un liquide incolore ayant une forte odeur :

$$\begin{array}{l} E = 195^\circ \\ [\alpha]_d = - 26.2; [\alpha]_v = - 29.8; [\alpha]_b = - 51.5 \\ \text{(sans solvant)} \end{array}$$

CHAPITRE II

Série de l'Isosfenchone

HISTORIQUE

L'isosfenchone a été préparée en oxydant le *l.* isosfenchol qui s'obtient lui-même par hydratation de certains *fenchènes*. Ceux-ci se préparent à partir de *l.* fenchol, soit par déshydratation directe au moyen d'acide phtalique (40-41), de phosphate d'aluminium (42) ou de sulfate acide de pôtassium (41 à 44), soit par action de pentachlorure de phosphore ou d'hydracides, avec formation intermédiaire d'halogénures de fenchyle qu'on traite ensuite par une base (42 et 45 à 48), soit enfin par la méthode au xanthogénate de TCHUGAEFF (49-50).

(40) NAMETKIN, C. 1916, II, p. 253.

(41) NAMETKIN, A. 1924, t. 440, p. 66.

(42) QVIST, A. 1918, t. 417, p. 278.

(43) KONDAKOW, C. 1929, II, p. 877.

(44) KOMPPA et ROSCHIER, A. 1929, t. 470, p. 129.

(45) RUZICKA et LIEBL, C. 1923, I, p. 1577.

(46) TREIBS et SCHMIDT, B. 1928, t. 61, p. 459.

(47) KOMPPA et HASSELSTRÖM, A. 1933, t. 502, p. 272.

(48) KOMPPA et BECKMANN, A. 1933, t. 503, p. 130; 1933, t. 508, p. 205 et 1934, t. 509, p. 51.

(49) QVIST, A. 1918, t. 417, p. 300.

(50) NAMETKIN, C. 1923, III, p. 665 et J. f. pr. ch. 1923, t. 106, p. 25.

Ces différentes méthodes conduisent à des mélanges de fenchènes dont les caractéristiques varient suivant les auteurs. Il semble, en effet, assez difficile de les obtenir à l'état de pureté du fait que leurs points d'ébullition sont peu différents. Ce sont: l' α - le β - le γ - le δ fenchène et le cyclofenchène.

L'acétate d'isofenchyle a été obtenu par hydratation, suivant la méthode de BERTRAM et WAHLBAUM (51), d'un certain nombre de fenchènes: le Dl ou α fenchène (52 à 55), le $d\beta$ fenchène (56), le cyclofenchène (44-55-57) et le γ fenchène (58).

Par saponification de l'acétate ainsi préparé, on obtient facilement l'*isofenchol*; ses constantes physiques sont quelque peu différentes d'un auteur à l'autre, suivant le degré de purification. Pour l'isofenchol purifié, on trouve:

$$F = 61^{\circ}5-62^{\circ}, [\alpha]_D = -25^{\circ}75 \text{ (alcool, 10 \%)}$$

après cristallisation du phtalate acide $F = 149^{\circ}-150^{\circ}$ (52) et

$$F = 60^{\circ}5-61^{\circ}, [\alpha]_D = -27^{\circ}4 \text{ (alcool, 8 \%)} (55)$$

MEERWEIN et WORTMANN (59) indiquent une théorie sur la formation d'isofenchol à partir de fenchol.

(51) BERTRAM et WAHLBAUM, J. f. pr. ch. 1894, t. 49, p. 1.

(52) BERTRAM et HELLE, J. f. pr. ch. 1900, t. 61, p. 300.

(53) WALLACH et VIRCK, A. 1908, t. 362, p. 191.

(54) QVIST, A. 1918, t. 417, p. 311.

(55) NAMETKIN et SSELIWANOWA, J. f. pr. ch. 1923, t. 106, p. 31.

(56) QVIST, A. 1918, t. 417, p. 316.

(57) QVIST, A. 1918, t. 417, p. 308.

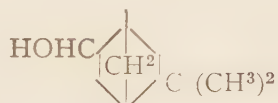
(58) KOMPPA et BECKMANN, A. 1933, t. 503, p. 137.

(59) MEERWEIN et WORTMANN, A. 1923, t. 435, p. 190.

Pour ces auteurs, il s'agit de migrations atomiques intramoléculaires sans formation de dérivé intermédiaire.

L'*isofenchone* a été préparée par oxydation de l'*isofenchol* au moyen du mélange chromique de BECKMANN (53) ou en solution acétique avec l'acide chromique et l'acide sulfurique (53).

1. ISOFENCHOL



Déshydratation de l. fenchol

Nous avons suivi la technique de KOMPPA et ROSCHIER (44) qui semble donner les meilleurs rendements. Une partie de *l.* fenchol et trois parties de bisulfate de potassium fondu sont réduits en poudre fine et homogène puis introduits dans un ballon et chauffés sur bain d'huile. Le carbure qui distille est recueilli dans un rectificateur contenant un peu de soude, pour neutraliser l'eau acide qui passe avec le carbure. Il est recommandé de maintenir la température assez basse afin que les fenchènes distillent dès leur formation: on chauffe vers 175-180° durant 7 heures, puis finalement on monte à 200-210°.

Les fenchènes ainsi recueillis sont lavés à la soude puis à l'eau, séchés sur chlorure de calcium, distillés et enfin rectifiés; on recueille la fraction 150-160° qui

présente un palier à 152° puis à 158°. Rendement: 50 %.

Nous avons utilisé cette fraction 150-160° sans autre purification et sans chercher à identifier le ou les constituants.

Hydratation des fenchènes

Pour cette opération, c'est la méthode de BERTRAM et HELLE (52) qui est généralement utilisée.

On mélange 30 gr. de fenchènes, 75 gr. d'acide acétique et 3 gr. d'acide sulfurique à 50 %; on chauffe vers 50-60° en agitant fréquemment au début jusqu'à ce qu'on obtienne une solution homogène; après 3 heures de chauffe, on précipite par l'eau l'acétate d'isofenchyle formé puis on le saponifie par chauffage avec une solution alcoolique de soude. On entraîne ensuite à la vapeur: l'alcool éthylique passe d'abord, puis l'isofenchol se sépare sous forme d'huile qu'on purifie par l'intermédiaire du phtalate acide.

PHTALATE ACIDE D'ISOFENCHYLE

On chauffe l'isofenchol avec le même poids d'anhydride phtalique à 145-150° durant 4 heures. Le produit de la réaction est ensuite traité comme il est indiqué pour le phtalate de fenchyle. Après de nombreuses cristallisations dans la ligroïne et l'alcool aqueux, on obtient un produit blanc:

$$F = 152^{\circ}5-153^{\circ}5$$

$$[\alpha]_D = -72^{\circ}; [\alpha]_V = -81^{\circ}; [\alpha]_B = -143^{\circ} \text{ (alcool, 5 \%)}$$

ISOFENCHOL

Par saponification du phtalate acide pur, on obtient l'isofenchol $F = 60-61^{\circ}$.

ISOFENCHONE

L'isofenchol conduit facilement à l'isofenchone par oxydation chromique; nous avons suivi la technique de WALLACH et VIRCK (60): 13 gr. d'isofenchol sont dissous dans 26 c.c. d'acide acétique et traités par une solution de 20 gr. d'acide chromique dans 22 c.c. d'acide sulfurique à 40 %. La réaction est exothermique. Il suffit d'abandonner et de chauffer ensuite quelques instants au bain-marie pour terminer l'oxydation. On entraîne à la vapeur l'isofenchone formée, on décante, sèche et distille:

$$E = 197^{\circ}-198^{\circ}$$

SEMICARBAZONE D'ISOFENCHONE (60)

Celle-ci est obtenue en traitant l'isofenchone en solution hydroalcoolique par le même poids de chlorhydrate de semicarbazide et la quantité correspondante d'acétate de soude. Après une heure de chauffe au bain-marie, on précipite la semicarbazone par addition d'eau puis on la fait cristalliser dans l'alcool méthylique.

$$F = 246^{\circ} \text{ (corrigée)}$$

$$F = 245^{\circ} \text{ (Bloc Maquenne)}$$

(60) WALLACH et VIRCK, A. 1908, t. 362, p. 194.

Remarque. — La semicarbazone se décompose partiellement lorsqu'on prend son point de fusion; celui-ci dépend donc de la vitesse de chauffe de sorte qu'en employant le bain d'acide sulfurique dans les conditions habituelles, on observe une température de fusion erronée et non constante. Pour parer à cet inconvénient, nous avons pris le point de fusion d'une part au bloc Maquenne et d'autre part en introduisant le tube, contenant très peu de substance, dans le bain à diverses températures; de cette manière la substance n'a pas le temps de se décomposer avant de fondre. Ceci est sans doute la raison pour laquelle les auteurs indiquent seulement 221-222° comme point de fusion.

ISOFENCHONE

Par décomposition de la semicarbazone au moyen d'acide sulfurique et entraînement à la vapeur, on recueille 2 gr. 5 d'isofenchone:

$$[\alpha]_d = -23^\circ; [\alpha]_v = -26^\circ; [\alpha]_b = -50^\circ \text{ (alcool, 10 \%)}$$

CHAPITRE III

Série de l'Epicamphre

La synthèse de l'épicamphre a été réalisée pour la première fois en 1911 par LANSHEAR et PERKIN (61) à partir d'acide *d.* camphane 3 carbonique ainsi que par BREDT et HILBING (62) à partir d'acide *d.* bornylène 3 carbonique. Cette dernière méthode fournit de meilleurs rendements, mais est assez dangereuse ; pour éviter cet inconvénient, BREDT et PERKIN (63) ont indiqué une troisième méthode à partir d'acide *d.* bornylène 3 hydroxamique. Celle-ci est très longue, c'est pourquoi nous avons choisi une synthèse plus récente indiquée par BREDT (64), et qui consiste à réduire l'oxyépicamphre.

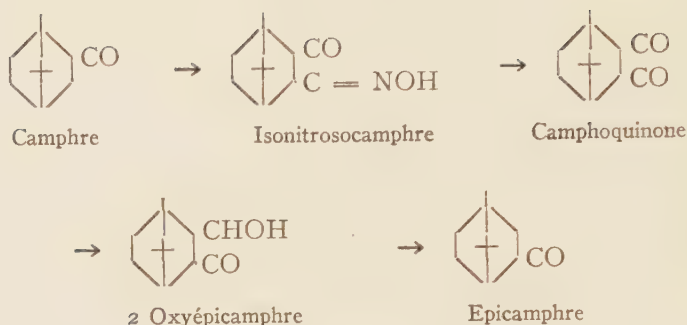
Nous avons préparé celui-ci à partir de camphre par une série de réactions, de sorte que nous avons fait la transformation de camphre en épicamphre d'après le schéma suivant :

(61) LANSHEAR et PERKIN, Soc. 1911, t. 127, p. 166.

(62) BREDT et HILBING, Chem. Zeit. 1911, t. 35, p. 765.

(63) BREDT et PERKIN, Soc. 1913, t. 103, p. 2182; J. f. pr. Ch. 1914, t. 89, p. 209.

(64) BREDT et M^{me} BREDT-SALVESBERG, B. 1929, t. 62, p. 2214.



ÉPICAMPHRE

Isonitrosocamphre

Nous l'avons préparé en suivant la technique de Salmon-Legagneur (65).

On fait agir l'amidure de sodium sur une solution toluénique de camphre à l'ébullition, puis on traite par le nitrite d'amyle avec précaution et abandonne durant 48 heures; il est recommandé de travailler dans un appareil bien étanche muni d'un joint à mercure, car dans ces conditions le rendement est supérieur. On reprend ensuite par l'eau qui dissout le dérivé sodé d'isonitrosocamphre, on décante, extrait la couche aqueuse à l'éther, neutralise par l'acide acétique et envoie un courant de gaz carbonique; l'isonitrosocamphre précipite, on l'essore.

Ce produit a toujours été utilisé tel dans les préparations ultérieures. Nous en avons purifié une petite quantité en vue d'étudier sa vitesse d'oximation. Pour

(65) SALMON-LEGAGNEUR, An. Ch. 1927, t. 7, p. 392.

cela, nous l'avons fait cristalliser dans l'alcool méthylique.

$$F = 152^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = + 210^{\circ} \quad [\alpha]_V = + 25^{\circ} \text{ (chloroforme, 5 \%)}$$

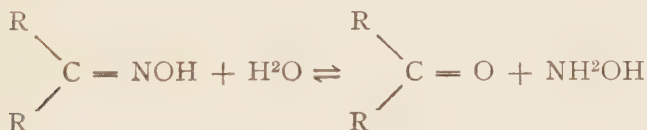
Camphoquinone

La camphoquinone s'obtient à partir d'isonitrosocamphre par décomposition du groupement



Cette réaction se fait facilement avec certaines oximes sous l'influence des acides minéraux ou des alcalis, mais dans ces conditions, l'isonitrosocamphre présente une très grande stabilité et n'est que très peu altéré.

LAPWORTH (66) attribue cet échec au fait que la réaction est réversible :



Il ajoute alors du formol dans le but de capter l'hydroxylamine au fur et à mesure de sa formation et obtient ainsi de bons résultats ; c'est cette méthode que nous avons utilisée : 300 gr. d'isonitrosocamphre sont chauffés durant une demi-heure au bain-marie avec 300 c.c. de formol commercial et 3 c.c. d'acide sulfurique concentré ; on ajoute ensuite 600 c.c. d'acide chlorhydrique concentré ; on continue à chauffer

(66) LAPWORTH, Soc. 1907, t. 91, p. 1133.

jusqu'à ce que la camphoquinone formée devienne presque solide (environ 1 heure) et on entraîne à la vapeur en recueillant le distillat dans un rectificateur bien refroidi, car le réfrigérant a l'inconvénient de se boucher.

Nous avons utilisé cette camphoquinone sans autre purification pour la préparation suivante: c'est un très beau solide jaune d'or qui, après cristallisation dans l'alcool, présente les constantes suivantes:

$$F = 198^{\circ}\text{--}198^{\circ}5$$
$$[\alpha]_D = -122^{\circ}; [\alpha]_D = -180^{\circ} (\text{CHCl}_3, 5 \%)$$

Réduction de camphoquinone (67)

On dissout 100 gr. de camphoquinone dans 100 c.c. d'acide acétique bouillant et ajoute à cette solution 1000 c.c. d'eau chaude (60°) en agitant énergiquement; de cette manière, la camphoquinone se trouve sous une forme très divisée qui facilite la réduction. On introduit alors par portions et rapidement 100 gr. de poudre de zinc. Quand la solution est décolorée, on essore à chaud l'excès de poudre de zinc. Par refroidissement, il y a précipitation partielle, on essore; on sature ensuite les eaux-mères de chlorure de sodium et extrait à l'éther. On sèche la solution étherée sur chlorure de calcium et distille: il reste un produit blanc qui est *un mélange en parties à peu près égales d'oxycamphre et d'oxyépica'mphre*; seul ce dernier nous intéresse, nous le séparons sous forme d'éther méthylique.

(67) BREDT et AHRENS, J. f. pr. Ch. 1926, t. 112, p. 273.

Ether méthylique d'oxyépicamphre (68)

Le produit de réduction de camphoquinone est traité à froid par un poids égal d'alcool méthylique contenant 10 % d'acide chlorhydrique sec. Dans ces conditions, seul l'oxyépicamphre est éthérifié, tandis que l'oxycamphre reste inaltéré. L'éther méthylique d'oxyépicamphre précipite peu à peu; au bout de 24 heures on l'essore et lave avec un peu d'alcool méthylique froid. Les eaux-mères sont à nouveau saturées d'acide chlorhydrique sec et abandonnées quelques jours. De cette manière, tout l'éther méthylique précipite. C'est un solide blanc:

$$\begin{aligned} F &= 149^{\circ}5-150^{\circ} \\ [\alpha]_D &= +188^{\circ}; [\alpha]_V = +220^{\circ}; [\alpha]_B = +380^{\circ} \\ &\text{(benzène, 2,5 \%)} \end{aligned}$$

Oxyépicamphre (69)

L'éther méthylique est saponifié par agitation à froid avec 7 à 8 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution totale; l'oxyépicamphre est ensuite précipité de sa solution acide par neutralisation avec une solution concentrée de soude et extrait à l'éther. Après séchage sur chlorure de calcium, l'éther est distillé; il reste un produit blanc:

$$F = 212^{\circ}-213^{\circ}, \quad [\alpha]_D = +12^{\circ} \text{ (alcool, 5 \%)}$$

Cet oxyépicamphre donne facilement un *dérivé*

(68) BREDT, J. f. pr. Ch. 1929, t. 121, p. 153.

(69) MANASSE, B. 1902, t. 35, p. 3811.

sodé par agitation de sa solution étherée avec une lessive concentrée de soude: c'est un solide blanc:

$$F = 71-72^{\circ}$$

qui est décomposé par l'eau.

Réduction d'oxyépicamphre (70)

On dissout 17 gr. d'oxyépicamphre dans 600 c.c. d'eau chaude et introduit 900 gr. d'amalgame à 1,3 % de sodium. Le dégagement d'hydrogène se fait bien au début, mais se ralentit en même temps que diminue la concentration de l'amalgame: il est alors avantageux d'agiter pour favoriser la réaction. On entraîne ensuite à la vapeur l'épicamphre formé, mais on n'obtient pas un produit identique d'une opération à l'autre; le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ varie de 0 à -10° (alcool 5 %).

SEMICARBAZONE D'ÉPICAMPBRE (71)

45 gr. d'épicamphre dissous dans l'alcool sont traités par une solution aqueuse concentrée de 35 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 45 gr. d'acétate de soude. On ajoute une quantité d'alcool suffisante pour avoir une solution homogène et chauffe au bain-marie durant une heure et demie. Après refroidissement, on étend d'eau et essore la semicarbazone qu'on fait ensuite cristalliser dans l'alcool méthylique:

$$F = 237^{\circ}, [\alpha]_D \text{ varie de } + 3^{\circ} \text{ à } + 75^{\circ} (\text{CHCl}_3, 2 \%)$$

selon l'échantillon d'épicamphre traité.

(70) BREDT et M^{me} BREDT-SALVESBERG, B. 1929, t. 62, p. 2214.

(71) BREDT et PERKIN, Soc. 1913, t. 103, p. 2182; J. f. pr. Ch. 1914, t. 89, p. 209.

ÉPICAMPHRE

La semicarbazone, traitée par un excès d'acide chlorhydrique étendu à chaud, régénère l'épicamphre qu'on entraîne à la vapeur. Son activité optique est encore différente d'une opération à l'autre et correspond à celle de la semicarbazone. On observe :

$[\alpha]_D$ de 0° à -42° (benzène, 5 %) au lieu de $-58^\circ 21$ (71).

mais BREDT (70), qui a donné la méthode que nous avons employée n'indique rien quant au pouvoir rotatoire de l'épicamphre obtenu ; il s'est sans doute produit une racémisation partielle au cours de la réduction par l'amalgame de sodium.

OXIME D'ÉPICAMPHRE

On chauffe durant une demi-heure au bain-marie une molécule d'épicamphre en solution alcoolique avec deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,2 molécule de soude. Après refroidissement, on ajoute un peu d'eau ; l'oxime se sépare sous forme d'une huile qu'on décante ; celle-ci est difficile à faire cristalliser car elle est très soluble dans les solvants organiques usuels. BREDT et PERKIN la font cristalliser dans l'alcool méthylique étendu : il se forme d'abord un trouble laiteux qui, au bout d'un certain temps, donne des cristaux. Cette purification ne convient que pour de petites quantités d'oxime ; avec une vingtaine de grammes, par exemple, on obtient toujours une huile et seulement quelques cristaux. Dans ce cas, nous préférons faire tomber la solution alcoolique d'oxime dans l'eau.

Nous avons fait cette préparation avec deux échantillons d'épicamphre

$$[\alpha]_d = -30^\circ \text{ et } -42^\circ \text{ (benzène, 5 \%)}$$

qui nous ont fourni deux oximes

$$[\alpha]_d = +40^\circ \text{ et } +57^\circ \text{ (alcool, 5 \%)}$$

L'oxime d'épicamphre étant destinée à préparer les deux amines correspondantes, nous avons mélangé les deux portions ci-dessus de façon à avoir des résultats comparables; nous avons ainsi un échantillon d'oxime

$$[\alpha]_d = +50^\circ \text{ (alcool, 5 \%)}$$

ÉPIBORNÉOL

L'épibornéol préparé par réduction d'épicamphre au moyen du sodium et de l'alcool, fond à 181-182°5 et présente un pouvoir rotatoire nul (71). Il a été obtenu également par réduction de *p.* oxochlorure de bornyle: dans ce cas, il fond à 181-182° et possède un pouvoir rotatoire différent suivant l'activité optique du produit point de départ (72).

Réduction d'épicamphre

24 gr. d'épicamphre sont dissous dans l'alcool absolu et réduits par trois fois la quantité théorique de sodium qu'on introduit rapidement; on décompose ensuite l'éthylate par addition de glace et entraîne à la vapeur. L'alcool éthylique passe le premier, puis

(72) BREDT et PINTEN, J. f. pr. Ch. 1927, t. 115, p. 45.

l'épibornéol se dépose cristallisé; on l'essore, extrait les eaux-mères à l'éther, sèche sur chlorure de calcium et distille. Il reste 18 gr. de produit brut :

$$F = 190^{\circ}, \quad [\alpha]_D = +14^{\circ} \text{ (alcool, 5 \%)}; \quad \alpha_D/\alpha_D = 3,$$

que nous avons purifié sous forme de phtalate acide.

PHTALATE ACIDE D'ÉPIBORNYLE

Nous n'avons pas voulu le préparer par action directe d'anhydride phtalique; cette méthode nécessite un chauffage à température élevée et nous avons craint de provoquer une racémisation ou une isomérisation. C'est pourquoi nous avons utilisé la *méthode au magnésien* qui nous a fourni de très bons résultats. Elle consiste à faire agir l'alcool étudié sur un magnésien quelconque, celui du bromure d'éthyle par exemple, puis à ajouter de l'anhydride phtalique.

Nous avons fait le magnésien selon la méthode habituelle en employant un excès de dérivé halogéné de 20 % par rapport à la quantité d'alcool à éthérifier; on fait ensuite tomber goutte à goutte 18 gr. d'épibornéol en solution dans l'éther anhydre; la réaction est très violente. Quand tout l'alcool est introduit, on chauffe encore une demi-heure au bain-marie, puis on ajoute 21 gr. d'anhydride phtalique finement pulvérisé (soit un excès de 20 %) et continue à chauffer deux heures. Il se forme ainsi le phtalate double d'épibornyle et de MgBr; on le décompose ensuite par addition de glace et d'eau acidulée, onessore le magnésium en excès, décante et extrait la couche aqueuse

à l'éther. Le phtalate acide d'épibornyle se trouve alors en solution étherée; on fait le phtalate double par addition de soude et extrait à l'éther pour éliminer les produits neutres; on ajoute ensuite de l'acide sulfurique et extrait le phtalate acide au chloroforme.

Après distillation, il reste un produit huileux qu'on fait cristalliser dans un peu d'éther de pétrole: c'est un solide fondant à 128-138°

$$[\alpha]_D = +7^\circ \text{ (alcool, 5 \%), } \alpha_b/\alpha_s = 3.$$

Ce produit est du phtalate d'épibornyle mélangé de phtalate de bornyle: après une série de cristallisations dans la ligroïne et l'alcool aqueux, on obtient finalement un produit ayant des constantes physiques très voisines de celles du phtalate de bornyle. Celui-ci est, en effet, moins soluble que le phtalate d'épibornyle, de sorte que par cristallisations fractionnées, il est difficile d'obtenir le produit cherché.

Nous avons préféré utiliser la méthode suivante basée sur la différence des vitesses de réaction des dérivés du camphre et de l'épicamphre, et soumettre le phtalate à une *saponification fractionnée*.

Le phtalate brut est mis en suspension dans l'eau et dissous dans la quantité théorique de soude aqueuse en présence de phénolphtaléine; on y ajoute ensuite une quantité de soude égale à celle qui a servi à la neutralisation et on chauffe vers 60°. On prélève à ce moment 5 c.c. que l'on titre par de l'acide sulfurique N/2 et on suit la réaction en faisant de temps à autre des prélèvements qu'on titre de même. Lorsqu'il y a environ 30 % de phtalate saponifié, on refroidit la

solution et extrait à l'éther, puis à l'éther de pétrole l'épibornéol formé; celui-ci présente les constantes suivantes:

$F = 182^{\circ}\text{--}183^{\circ}$, $[\alpha]_D = +12^{\circ}$ (alcool, 5 %), $\alpha_b/\alpha_s = 2,3$.

Nous l'avons purifié par l'intermédiaire du *phthalate acide*:

$F = 156^{\circ}\text{--}157^{\circ}$, $[\alpha]_D = +2^{\circ}$ (alcool, 5 %), $\alpha_b/\alpha_s = 2,1$.

EPIBORNÉOL

Nous avons saponifié par la soude aqueuse ce phthalate acide et obtenu un produit blanc:

$F = 182^{\circ}\text{--}183^{\circ}$, $[\alpha]_D = +11^{\circ}$ (alcool, 4,5 %), $\alpha_b/\alpha_s = 2,2$.

ÉPIISOBORNÉOL

L'épiisobornéol n'a jamais été préparé directement à partir d'épicamphre; il s'en forme, $F = 165\text{--}166^{\circ}$, inactif, par hydratation d'isocyclène au moyen d'acide acétique et d'acide sulfurique (73).

Nous l'avons préparé par hydrogénation catalytique d'épicamphre en opérant sur 3 gr. dissous dans l'acide acétique, avec 3 gr. de noir de platine.

L'épicamphre sublimé en présence de chaux, s'hydrogène moins vite que celui qui provient directement de l'entraînement à la vapeur. Nous avons constaté que cette différence est due à la présence d'acide chlorhydrique: lors de la décomposition de la semicarbazone, il s'en entraîne suffisamment pour jouer le rôle

(73) NAMETKIN et BRUSSOWA, C. 1931, I, p. 269.

de catalyseur. Si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique à l'épicamphre sublimé, la fixation d'hydrogène est bien plus rapide.

PHTALATE ACIDE D'ÉPIISOBORNYLE

L'épiisobornéol est extrait des solutions acétiques comme d'habitude et transformé en phtalate acide par la méthode au magnésien (p. 47) : on fait agir l'épiisobornéol (18 gr.) en solution éther anhydre sur un excès de 20 % de magnésien du bromure d'éthyle, puis on ajoute 21 gr. d'anhydride phtalique finement pulvérisé (soit un excès de 20 %). Le phtalate acide est ensuite sorti du mélange réactionnel, puis cristallisé dans la ligroïne et l'alcool aqueux :

$$F = 163^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = + 37^{\circ}3; [\alpha]_V = + 43^{\circ}; [\alpha]_B = + 80^{\circ} \text{ (alcool, 5 \%)}$$

EPIISOBORNÉOL

On dissout le phtalate acide pur dans un excès de soude aqueuse et envoie dans cette solution un courant de vapeur, qui entraîne l'épiisobornéol dès sa formation. C'est un solide blanc :

$$F = 190^{\circ}\text{--}191^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = + 17^{\circ}6; [\alpha]_V = + 21^{\circ}; [\alpha]_B = + 39^{\circ} \text{ (alcool, 5 \%)}$$

Analyse. — Poids de substance : 0,1790

Poids de CO² : 0,5112

Poids d'H²O : 0,1895

C % calculé 77,86 H % calculé 11,76

C % trouvé 77,89 H % trouvé 11,76

ÉPIBORNYLAMINE

Les amines dérivant de l'épicamphre n'ont jamais été étudiées: seule l'épibornylamine a été obtenue par réduction de la *p.* chloroépicamphre oxime au moyen du sodium et de l'alcool (74), mais les auteurs n'indiquent pas les propriétés physiques. On trouve seulement que le point de fusion du chlorhydrate est supérieur à 350°.

Nous avons préparé l'épibornylamine en réduisant l'oxime d'épicamphre par le sodium et l'alcool absolu.

On emploie environ trois fois la quantité théorique de sodium. Quand celui-ci est entièrement dissous, on décompose l'éthylate par addition de glace et acidifie par l'acide chlorhydrique, puis on distille tout l'alcool, et extrait le résidu à l'éther. On neutralise ensuite par de la soude à 10 % et extrait l'amine à l'éther puis à l'éther de pétrole. La solution étherée est séchée sur NaOH, puis saturée d'acide chlorhydrique sec qui précipite le *chlorhydrate d'épibornylamine*. C'est un solide blanc très soluble dans l'eau et l'alcool. Nous l'avons purifié dans le mélange alcool absolu-éther anhydre:

$$[\alpha]_D = + 10.6 \text{ (alcool absolu, 5 \%)}$$

ÉPIBORNYLAMINE

Le chlorhydrate, dissous dans l'eau, est neutralisé par de la soude à 10 %, et l'amine extraite à l'éther; après séchage et distillation, il fournit un solide blanc ayant l'odeur caractéristique des amines, très volatil:

$$F = 126^\circ\text{--}127^\circ, \quad [\alpha]_D = + 13.3 \text{ (alcool absolu)}$$

(74) MURAYAMA et ARIHARA, C. 1927, II, p. 927.

ACÉTYLÉPIBORNYLAMINE

On mélange des poids égaux d'épibornylamine et d'anhydride acétique: il se produit une réaction très exothermique. On fait cristalliser dans l'alcool aqueux puis dans l'éther de pétrole:

$$F = 125^{\circ}\text{--}126^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = + 58^{\circ}; [\alpha]_D = + 70^{\circ}; [\alpha]_D = + 123^{\circ} \text{ (alcool, 5 \%)}$$

Analyse. — Poids de substance: 0,1408

Poids de CO ² : 0,3787		Poids d'eau: 0,1343	
C % calculé	73,78	H % calculé	10,84
C % trouvé	73,36	H % trouvé	10,6

ÉPINÉOBORNYLAMINE

Cette amine n'a jamais été décrite, nous l'avons préparée à partir d'épicamphre oxime par hydrogénation catalytique dans l'acide acétique, avec un poids de catalyseur égal au poids d'oxime (3,5 gr.). Nous avons fait ainsi cinq opérations: la fixation d'hydrogène étant terminée, on distille l'acide acétique sous vide, neutralise par de la soude et extrait à l'éther. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique à 10 % qui fait passer l'amine en solution aqueuse sous forme de chlorhydrate. On l'extrait à l'éther pour enlever les produits neutres et neutralise par NaOH puis extrait à nouveau à l'éther. La solution étherée est séchée sur NaOH puis saturée d'acide chlorhydrique sec.

Le chlorhydrate d'épinéobornylamine est purifié

dans le mélange alcool absolu-éther anhydre, car il est très soluble dans l'eau et l'alcool.

C'est une poudre blanche:

$$[\alpha]_d = 27^{\circ}3 \text{ (alcool absolu, 5 \%)}$$

EPINÉOBORNYLAMINE

Le chlorhydrate, par neutralisation, extraction à l'éther et distillation fournit un solide blanc très volatil, ayant une forte odeur d'amine:

$$F = 138^{\circ}\text{--}138^{\circ}5, [\alpha]_d = + 30^{\circ} \text{ (alcool absolu)}$$

ACÉTYLÉPINÉOBORNYLAMINE

On mélange des poids égaux d'anhydride acétique et d'épinéobornylamine: la réaction est très exothermique. On ajoute ensuite un peu d'eau, et fait cristalliser dans l'alcool aqueux puis l'éther de pétrole.

$$F = 126^{\circ}5\text{--}127^{\circ}$$

$$[\alpha]_d = + 28^{\circ}; [\alpha]_v = + 34^{\circ}; [\alpha]_b = + 64^{\circ} \text{ (alcool, 5 \%)}$$

Poids de CO²: 0,3309

Poids de l'eau: 0,1204

C % calculé 73,78

H % calculé 10,84

C % trouvé 73,4

H % trouvé 10,88

CHAPITRE IV

Oxime du d. Camphre

L'oxime du *d.* camphre est connue depuis longtemps et de nombreux auteurs l'ont préparée en traitant le camphre, soit par le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de divers neutralisants (carbonate de soude (75-76), soude (77-78), carbonate de baryum (79), ou oxyde de zinc (80), soit par le sel de Crismer (81), soit par l'hydroxylamine-sulfonate de soude (82). Cette oxime a les caractéristiques suivantes :

$$F = 119^{\circ}, [\alpha]_D = -42^{\circ}40 \text{ (alcool absolu, 20 \%)}$$

Nous l'avons préparée en suivant la méthode indiquée par ANGELI et RIMINI (78) qui nous a semblé la plus intéressante.

On introduit dans un ballon 200 gr. de camphre,

(75) NAGELI, B. 1883, t. 16, p. 497.

(76) BECKMANN, A. 1888, t. 250, p. 322.

(77) AUWERS, B. 1889, t. 22, p. 604.

(78) ANGELI et RIMINI, G. 1896, t. 26, II, p. 35.

(79) SCHMIDT et SÖLL, B. 1907, t. 40, p. 2454 et 2457.

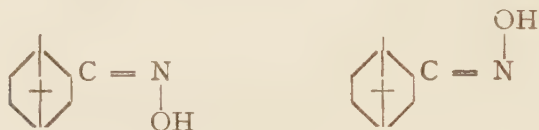
(80) BÉHAL, Bl. 1895, t. 13, p. 835.

(81) CRISMER, Bl. 1890, t. 3, p. 120.

(82) SEMON et DAMERELL, Am. Chem. Soc. 1924, t. 46, p. 1290.

600 c.c. d'alcool, 100 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 140 gr. de soude solide; on chauffe au bain-marie d'abord doucement puis durant 4 à 5 heures à l'ébullition. On distille ensuite la majeure partie de l'alcool et ajoute quelques litres d'eau; l'oxime précipite en grande partie; il suffit ensuite de neutraliser les eaux-mères pour récupérer une nouvelle quantité d'oxime. On obtient ainsi avec un rendement théorique de l'oxime presque pure.

D'après la structure du camphre qui est dissymétrique de part et d'autre de la fonction cétone, il résulte l'existence théoriquement possible de deux oximes syn et anti:



Une seule étant décrite dans la littérature, nous avons essayé d'obtenir la deuxième et pour cela nous nous sommes appuyés sur les résultats obtenus dans le cas des oximes de fenchone (voir premier chapitre).

Nous avons apporté à la technique d'ANGELI et RIMINI résumée ci-dessus la même modification que DELÉPINE; la préparation d'oxime est alors conduite de la façon suivante: 100 gr. de camphre dissous dans 300 c.c. d'alcool sont chauffés au bain-marie avec 50 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 70 gr. de soude solide. Au bout d'une heure, *sans chasser l'alcool*, on précipite par 1500 c.c. d'eau la majeure

partie de l'oxime et récupère le reste par neutralisation des eaux-mères.

L'oxime que nous avons ainsi obtenue n'est pas la deuxième oxime du camphre, car elle possède le même pouvoir rotatoire que celle décrite dans la littérature, mais, néanmoins, elle est différente :

$$F = 111^{\circ} \text{ (par chauffage rapide)}$$

Les deux oximes 111° et 119° donnent le même chlorhydrate :

$$F = 178^{\circ} \text{ (par chauffage rapide)}$$

$$[\alpha]_D = -47^{\circ} \text{ (alcool absolu, 10 \%)}$$

Cette oxime $F = 111^{\circ}$ se forme également quand on décompose le chlorhydrate d'oxime par la soude en présence d'éther, tandis que si la décomposition est produite par l'ammoniaque gazeux dans l'éther anhydre, on obtient l'oxime 119° .

L'oxime 111° s'obtient aussi lorsqu'on fait cristalliser l'oxime 119° dans l'alcool aiguisé d'un peu de soude.

L'oxime 111° chauffée quelques instants vers 105° se transpose en l'oxime connue et fond à 119° ; de sorte que lorsqu'on prend le point de fusion au bain d'acide sulfurique, si on laisse monter la température très lentement entre 105 et 110° , on n'observe la fusion qu'à 119° .

Ayant une solution d'oxime 111 dans l'alcool ou la ligroïne, nous avons essayé d'amorcer la cristallisation par des germes d'oxime 119° . Nous avons obtenu l'isomère 119° , mais assez difficilement; ceci est pro-

blement dû à ce que la sursaturation de la solution n'a lieu que sur un faible intervalle de température, par conséquent les cristaux de l'oxime ayant servi à faire la solution ont une grande aptitude à se former. Pour réussir, il faut donc refroidir très lentement et répartir de nombreux germes; si non, on a un mélange des deux oximes; il est très facile de s'en apercevoir, l'oxime 111° se forme en petites aiguilles, tandis que l'oxime 119° se présente en gros cristaux monocliniques.

Nous avons fait également le passage inverse; partant d'une solution d'oxime 119 , amorcer par des germes de 111° . Nous avons réussi cette transformation, mais avec les mêmes difficultés que précédemment.

Une solution d'oxime 111 maintenue à l'ébullition durant 5 minutes donne au refroidissement l'oxime 119 .

L'oxime 111 se forme en milieu basique et à basse température; elle est moins stable que l'oxime 119° .

Ces résultats semblent indiquer qu'on se trouve en présence de deux formes cristallines de l'oxime du camphre.

DEUXIÈME PARTIE

MESURE DES VITESSES DE RÉACTION

Lorsqu'on étudie une réaction en chimie organique, il ne faut pas considérer uniquement la fonction qui seule est modifiée; on doit également tenir compte des autres atomes constituant la molécule, car ils ont une grande influence sur la vitesse. Dans certaines réactions, celle-ci est d'autant plus faible que l'espace voisin de la fonction est plus encombré de radicaux, et il est intéressant de se rendre compte de l'ordre de grandeur du facteur empêchement stérique (83).

Dans cette deuxième partie, nous avons mesuré la vitesse de réaction d'un certain nombre de corps préparés précédemment, afin de comparer, d'une manière quantitative, leur aptitude réactionnelle en fonction de la structure de la molécule.

Nous étudions successivement les fonctions cétone, alcool et amine.

(83) VAVON, Bl. 1931, t. 49, p. 937.

CHAPITRE PREMIER

Etude des vitesses d'oximation de quelques cétones

Nous avons mesuré la vitesse d'oximation des cétones suivantes: fenchone, isofenchone, camphre, épicauphre, isonitrosocamphre, camphoquinone et oxyépicauphre.

Principe. — On fait agir une molécule de cétone sur deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de quantités variables de soude: 0 - 1,2 - 2 et 3 molécules, en solution hydroalcoolique à 50 %, à la concentration N/20 en cétone.

En des temps convenables, on fait des prélèvements qu'on titre en présence de bleu de bromophénol; de la quantité d'hydroxylamine disparue, on déduit le pourcentage d'oxime formée.

Mode opératoire. — On prépare les deux solutions suivantes:

A. — 5 c.c. d'une solution alcoolique normale de cétone, 5 c.c. d'eau, et de l'alcool à 50 % en quantité suffisante pour compléter à 50 c.c.

B. — 10 c.c. d'une solution aqueuse normale de chlorhydrate d'hydroxylamine, x c.c. de soude normale, $(10 + x)$ c.c. d'alcool à 96 % et de l'alcool à 50 % jusqu'à 50 c.c. — ($x = 0 - 6 - 10$ ou 15 suivant que l'expérience est faite avec 0 - 1,2 - 2 ou 3 molécules).

On porte ces deux solutions à la température choisie pour l'expérience; au temps zéro, on les mélange et on fait le premier prélèvement de 10 c.c. qu'on titre en présence de bleu de bromophénol avec de l'acide ou de la soude N/20 suivant le cas; on échelonne ensuite les autres prélèvements de façon convenable.

Avant d'indiquer les résultats de nos différentes mesures d'oximation, nous noterons qu'en opérant avec 2 et 3 molécules de soude à 39°, on observe une importante décomposition de l'hydroxylamine, de sorte que ces expériences n'indiquent rien d'intéressant avec les cétones difficiles à oximer; pour ces dernières, nous n'avons fait que la mesure avec 1,2 molécule de soude, car, dans ces conditions seulement, on obtient de bons résultats.

Fenchone

Température: 39° - 1,2 Soude

Temps (jours)	Acide N/20	% oximé
0	12,0	0
2	10,9	11
5	9,8	22
13	7,5	45
25	5,0	70

Pour avoir 30 % d'oxime, il faut 180 heures.

Isofenchone

Température: 0° - 1,2 Soude

Temps (minutes)	Acide N/20	% oximé
—	—	—
0	11,8	0
15	9,8	20
30	7,9	39
45	6,5	53
60	5,3	65
90	2,9	89

Pour avoir 30 % d'oxime, il faut 23 minutes.

Camphre

Température: 39° - 1,2 Soude

Temps (heures)	Acide N/20	% oximé
—	—	—
0	12,2	0
10	11,2	10
24	9,5	27
49	7,6	46
96	5,0	72
192	3,1	91

Pour avoir 30 % d'oxime, il faut 27 heures.

Epicamphre

Température: 39°

0 Soude			1,2 Soude		
Temps (heures)	Soude N/20	% oximé	Temps (heures)	Acide N/20	% oximé
0	0,4	0	0	12,4	0
0,5	1,5	11	0,5	10,8	16
1	2,1	17	1	9,7	27
2	2,8	24	2,5	7,4	50
4,5	4,0	36	5,5	5,15	72,5
8,5	5,0	46	9,5	4,2	82
24	6,6	62			

2 Soude			3 Soude		
Temps (heures)	Acide N/10	% oximé	Temps (heures)	Acide N/10	% oximé
0	10,4	0	0	15,3	0
9	9,8	12	1	14,4	18
24	9,4	20	2	13,7	32
48	8,9	30	6	11,6	74
120	7,7	54			

Temps nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime:

Avec 0	molécule de soude		3 heures
1,2	—		1 h. 7'
2	—		48 heures
3	—		1 h. 50'

Isonitrosocamphre

Température : 39° - 1,2 Soude

Temps (heures)	Acide N/20	% oximé
0	12,1	0
27	11,2	9
56	10,6	15
100	9,6	25
200	7,8	43

Pour avoir 30 % d'oxime, il faut 125 heures

Camphoquinone

Température : 0°

0 Soude			1,2 Soude		
Temps (heures)	Soude N/20	% oximé	Temps (heures)	Acide N/20	% oximé
0	0,8	0	0	11,6	0
0,25	2,3	15	0,5	10,6	10
0,5	3,2	24	1	9,8	18
1	5,1	43	2	8,4	32
2	7,0	62	5	5,1	65
5	8,6	78	9	3,0	86
9	9,5	87			

2 Soude

Temps (heures)	Acide N/10	% oximé
0	10,2	0
4	9,45	15
8	9,2	20
24	8,2	40
48	7,1	62

Avec trois molécules de soude la réaction est presque instantanée: au temps zéro, il y a 80 % d'oxime formée.

Temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0	molécule de soude		38
1,2	—		110
2	—		900
3	—		ε

Oxyépicauphre

Température: 39°

0 Soude			1,2 Soude		
Temps (heures)	Soude N/20	% oximé	Temps (minutes)	Acide N/20	% oximé
0	0,65	0	0	12,0	0
0,25	2,0	13,5	10	10,8	12
0,5	3,0	23,5	20	9,9	21
1	4,15	35	30	8,9	31
2	5,65	50	60	6,7	53
4	7,35	67	90	5,4	66

2 Soude			3 Soude		
Temps (heures)	Acide N/10	% oximé	Temps (minutes)	Acide N/10	% oximé
0	10,2	0	0	14,7	0
1	9,9	6	10	12,9	36
3	9,4	16	20	12,1	52
6,5	8,6	32	30	11,5	64
10,5	7,9	46	60	10,8	78
25	6,7	70			

Temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0	molécule de soude		45
1,2	—		29
2	—		300
3	—		7

Afin de pouvoir établir une comparaison entre les cétones étudiées à 0° et 39°, nous avons fait la mesure suivante sur l'*oxyépicamphre*:

Température : 0° - 1,2 Soude

Temps (heures)	Acide N/20	% oximé
—	—	—
0	11,9	0
3	10,4	15
7	8,9	30
24	5,5	64
48	3,7	82

Pour avoir 30 % d'oxime, il faut 7 heures

Si nous comparons ce tableau à celui qui précède, nous constatons qu'entre 0° et 39°, la vitesse d'oximation est 14 fois plus grande. Nous admettrons que ce coefficient est le même pour les autres cétones.

Dans le tableau suivant nous indiquons les temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime, à 39°, lorsqu'on emploie, pour 1 molécule de cétone, 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et des quantités variables de soude.

Cétones	Nombre de molécules de soude			
	0	1,2	2	3
Isofenchone (a)	—	2	—	—
Camphoquinone (a) ..	3	8	64	ε
Oxyépicauphre	45	29	300	7
Epicamphre	180	67	2.880	110
Camphre	—	1.620	—	—
Isonitrosocamphre ...	—	7.500	—	—
Fenchone	—	10.800	—	—

Nous constatons sur ce tableau les différences considérables qui existent entre ces cétones au point de vue de leur aptitude réactionnelle.

Ainsi que l'a déjà signalé M. ANZIANI (*loc. cit.*), nous remarquons l'influence très nette de la soude sur la vitesse d'oximation.

Il existe un minimum de vitesse très accusé quand on travaille avec deux molécules de soude, c'est-à-dire avec l'hydroxylamine libre.

La vitesse d'oximation croît lorsqu'on emploie une quantité de soude inférieure ou supérieure à l'équivalent, mais avec 3 molécules de soude il y a une importante décomposition de l'hydroxylamine, de sorte que dans ces conditions on ne peut étudier que les cétones réagissant rapidement.

Lorsqu'on travaille avec un mélange d'hydroxylamine et de son chlorhydrate, c'est-à-dire avec 1,2 molécule de soude, le réactif présente une grande stabilité, ce qui permet de suivre la formation d'oxi-

(a) Les valeurs indiquées ont été obtenues par extrapolation entre 0° et 39°, en admettant le même coefficient que pour l'oxyépicauphre.

mes difficiles à obtenir; par suite, la préparation de celles-ci se fera avantageusement en appliquant ces conditions expérimentales.

Pour comparer les cétones étudiées, nous ne tiendrons compte que des mesures faites avec 1,2 molécule de soude. Dans le tableau suivant nous indiquons les rapports entre les temps nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime de nos différentes cétones et celui de l'isofenchone pris comme unité.

Isofenchone	1
Camphoquinone	4
Oxyépicauphre	14,5
Epicauphre	33,5
Camphre	810
Isonitrosocamphre	3.750
Fenchone	5.400

Ces résultats sont en accord avec la théorie de l'empêchement stérique.

L'épicauphre réagit 25 fois plus vite que le camphre; l'encombrement apporté par le pont isopropyle est le même pour ces deux cétones, mais dans le cas du camphre la fonction cétone est masquée par un groupement CH^3 en ortho, tandis que dans l'épicauphre ce CH^3 est en méta, donc moins gênant.

De même, la fenchone, dont la fonction cétone est encadrée par 3 radicaux CH^3 , réagit 5.400 fois plus lentement que l'isofenchone dans laquelle il n'y a qu'un seul CH^3 en ortho.

La camphoquinone réagit huit fois plus vite, et l'oxyépicauphre 2,3 fois plus vite que l'épicauphre;

dans ce cas il n'est plus question d'empêchement stérique, nous admettons que ces différences sont dues à l'existence, en ortho de la fonction cétone réagissante, des groupements CO et OH. On peut sans doute attribuer à la même cause le fait que la camphoquinone et l'oxyépicaïnphre ont une vitesse d'oximation plus grande avec 3 molécules de soude qu'avec 1,2, alors que c'est l'inverse pour l'épicaïnphre.

CHAPITRE II

I. — ÉTUDE DES VITESSES D'ÉTHÉRIFICATION DE QUELQUES ALCOOLS

Nous avons étudié la vitesse d'éthérification, par l'acide acétique à 100° , des alcools préparés précédemment, afin d'établir une comparaison au point de vue de leur aptitude réactionnelle. Ces mesures portent sur les alcools suivants : fenchol, isofenchol, bornéol, isobornéol, épibornéol et épiisobornéol.

Mode opératoire. — Nous avons opéré dans les mêmes conditions que PEIGNIER (84) : on dissout une molécule d'alcool dans deux molécules d'acide acétique ; cette solution est introduite dans de petites ampoules numérotées et tarées qui sont ensuite pesées de façon à connaître exactement le contenu de chacune d'elles.

Au temps zéro, on introduit dans un thermostat à 100° les ampoules ainsi préparées et on en prélève une que l'on brise et titre avec de la soude N/10 en présence de phénolphthaléine ; en des temps convenables, on prélève les autres ampoules que l'on titre de la même manière.

(84) PEIGNIER, Thèse d'Université, Nancy 1926.

Pour la commodité des calculs, il est avantageux de rapporter la quantité de soude consommée à 1 gr. du mélange alcool-acide acétique. De la quantité d'acide acétique disparu, on déduit le pourcentage d'alcool éthérifié.

Fenchol

Temps (heures)	Poids du mélange	Soude N/10	% éthérifié
0	0,4027	28,2	0
4	0,3611	24,4	7
24	0,3512	21,0	28,5
48	0,3919	21,35	44,5
96	0,3610	17,5	61,5
177	0,3920	17,1	75,5

Pour avoir 30 % de fenchol éthérifié, il faut 26 heures

Isosfenchol

Temps (heures)	Poids du mélange	Soude N/10	% éthérifié
0	0,1858	12,45	0
4	0,2247	14,05	13,5
14	0,2127	12,0	32
30	0,1808	8,8	54,5
64	0,1628	7,1	70
144	0,2195	8,75	81

Pour avoir 30 % d'isosfenchol éthérifié, il faut 12 heures

Epibornéol

Temps (heures)	Poids du mélange	Soude N/10	% éthérifié
0	0,2479	17,20	0
1	0,3050	19,15	19
2	0,2568	15,15	30
4	0,2295	12,25	46
8	0,2416	11,55	62

Pour avoir 30 % d'épibornéol éthérifié, il faut 2 heures

Epiisobornéol

Temps (heures)	Poids du mélange	Soude N/10	% éthérifié
0	0,2883	20,05	0
2	0,3283	20,25	22,5
4	0,3498	20,05	35
8	0,3101	15,95	52
15	0,3490	16,2	66,5
30	0,3196	13,3	80

Pour avoir 30 % d'épiisobornéol éthérifié, il faut 3 heures

Dans le tableau suivant, nous indiquons les temps, en heures, nécessaires à l'éthérification de 30 % d'alcool.

Fenchol	26 heures
Isofenchol	12 heures
Bornéol (a)	6,5 heures
Isobornéol (a)	13 heures
Epibornéol	2 heures
Epiisobornéol	3 heures

(a) Ces valeurs ont été calculées d'après les résultats indiqués par PEIGNIER (*loc. cit.*).

L'isofenchol s'éthérifie deux fois plus vite que le fenchol et l'épi-bornéol 1,5 fois plus vite que l'épiisobornéol.

Les alcools dérivant de l'épicamphre s'éthérifient 3 à 4 fois plus vite que ceux dérivant du camphre, et le bornéol réagit quatre fois plus vite que le fenchol. Ces résultats cadrent bien avec la structure des molécules et la notion d'empêchement stérique.

II. — ÉTUDE DES VITESSES DE SAPONIFICATION DES PHTALATES ACIDES

Nous avons également comparé les alcools en mesurant la vitesse de saponification de leur phtalate par la soude, soit en solution aqueuse, soit dans l'alcool, à la concentration N/20.

Mode opératoire. — On prépare les deux solutions suivantes, que l'on porte au thermostat, à la température choisie :

A. — On pèse exactement 1/200 de molécule de phtalate acide que l'on neutralise par de la soude (soit alcoolique, soit aqueuse, suivant le cas) en présence de phénolphtaléine, et complète à 50 c.c. avec le solvant choisi.

B. — 50 c.c. de soude N/10 dans l'eau ou l'alcool.

Au temps zéro, on mélange ces deux solutions, prélève 10 c.c. et titre par de l'acide sulfurique N/20 en présence de phénolphtaléine. En des temps convenables, on fait ensuite d'autres prélèvements qu'on titre de même; on en déduit la quantité de phtalate

saponifié. Dans ce cas, nous avons affaire à une réaction bimoléculaire dont on peut calculer la constante de vitesse:

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

formule dans laquelle t est le temps, en heures, a la concentration initiale, exprimée en molécules par litre, et x la concentration en éther saponifié, également en molécules par litre.

Phtalate acide de fenchyle

1° Dans l'alcool à 95° - Température: 39°

Temps (jours)	Acide N/20	% saponifié	K
0	9,8	0	—
1	8,5	13	(0,130)
2	8,0	18	0,092
4	7,15	26,5	0,079
8	5,95	38,5	0,069
15	4,4	54	0,069

K moyen = 0,077.

2° Dans l'eau - Température: 39°

Temps (jours)	Acide N/20	% saponifié	K
0	9,9	0	—
2	8,95	9,5	(0,045)
4	8,6	13	0,032
8	7,7	22	0,030
15	6,8	31	0,026

K moyen = 0,029.

Phtalate acide d'isofenchyle

1° Dans l'alcool à 95° - Température: 39°

Temps (heures)	Acide N/20	% saponifié	K
0	9,8	0	—
8	7,95	18,5	(0,595)
24	6,2	36	0,49
48	4,6	52	0,48
96	3,0	68	0,48

$K \text{ moyen} = 0,48.$

2° Dans l'eau - Température: 39°

Temps (heures)	Acide N/20	% saponifié	K
0	9,9	0	—
8	8,9	10	0,28
24	7,35	25,5	0,29
48	6,1	38	0,26
96	4,4	55	0,26
192	2,9	70	0,25

$K \text{ moyen} = 0,27.$

Phtalate acide d'épibornyle

1° Dans l'alcool à 95° - Température: 39°

Temps (heures)	Acide N/20	% saponifié	K
0	9,9	0	—
1	9,4	5	(1,07)
4	7,5	24	1,62
8	6,05	38,5	1,61
24	3,45	64,5	1,57
48	1,9	80	1,77

$K \text{ moyen} = 1,64.$

2° Dans l'eau - Température: 39°

Temps (heures)	Acide N/20	% saponifié	K
0	9,8	0	—
4,5	8,0	18	1,02
8,5	6,8	30	1,06
24	4,6	52	0,96

K moyen = 1,01.

Phtalate acide d'épiisobornyle

1° Dans l'alcool à 95° - Température: 39°

Temps (heures)	Acide N/20	% saponifié	K
0	9,75	0	—
3	8,55	12	0,96
6	7,7	20,5	0,91
9	6,85	29	0,965
24	4,7	51	0,93
48	3,25	65	0,855
96	2,15	76	0,755

K moyen = 0,89.

2° Dans l'eau - Température: 39°

Temps (heures)	Acide N/20	% saponifié	K
0	9,9	0	—
3	9,2	7	0,51
9	8,05	18,5	0,515
24	6,2	37	0,50
48	4,8	51	0,45
96	3,2	67	0,44

K moyen = 0,48.

Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons une moyenne de la constante K pour les différents phtalates étudiés, à 39° (a).

Phtalates de	K moyen	
	Dans l'alcool à 95°	Dans l'eau
Fenchyle	0,077	0,029
Isofenchyle	0,48	0,27
Bornyle (b)	1,0	0,572
Isobornyle (b)	0,213	0,0235
Epibornyle	1,64	1,01
Epiisobornyle	0,89	0,48

Ici encore, le classement est d'accord avec la théorie de l'empêchement stérique.

Le phtalate d'épibornyle se saponifie plus vite que ceux de bornyle et épiisobornyle, et ce dernier plus vite que celui d'isobornyle.

De même le phtalate d'isofenchyle réagit plus vite que celui de fenchyle.

La vitesse de saponification dans l'eau est toujours plus petite que dans l'alcool: les différences observées sont très variables d'un phtalate à un autre et, en général, d'autant plus grandes que la vitesse de saponification est plus petite. Nous pouvons rapprocher ces résultats de ceux indiqués par M. VAVON dans sa conférence sur l'empêchement stérique (*loc. cit.*).

(a) Dans le calcul de ces moyennes, nous n'avons pas tenu compte des nombres placés entre parenthèses, car ils ont des valeurs anormales.

(b) Les chiffres que nous indiquons ont été donnés par PEIGNIER (*loc. cit.*).

Ces faits sont probablement dus à ce que la saponification est un phénomène complexe: elle est produite aussi bien par les molécules de soude que par les ions OH; ceux-ci sont plus nombreux dans l'eau que dans l'alcool, mais ils sont solvatés et par suite plus gros que les molécules.

On pourrait peut-être admettre que, par suite de leur grosseur, ces ions réagissent plus difficilement que les molécules de soude et ceci d'autant plus que la molécule d'éther-sel est plus encombrée au voisinage de la fonction, d'où une vitesse plus grande dans l'alcool.

CHAPITRE III

Etude des vitesses de réaction de quelques amines avec le pipéronal

Nous terminons la série de nos mesures par l'étude de la vitesse de formation des bases de SCHIFF de quelques amines avec le pipéronal: fenchylamine, bornylamine, néobornylamine, épibornylamine et épi-néobornylamine.

Principe. — On fait agir une molécule d'amine sur une molécule de pipéronal en solution dans l'alcool absolu à la concentration N/20. La réaction est suivie par titrage acidimétrique de l'amine en présence de bleu de bromophénol; de la quantité d'amine disparue, on tire le pourcentage de base de SCHIFF formée.

Mode opératoire. — On porte à la température choisie pour l'expérience les deux solutions suivantes:

A. — 50 c.c. d'une solution N/10 d'amine dans l'alcool absolu.

B. — 50 c.c. d'une solution N/10 de pipéronal dans l'alcool absolu.

Au temps zéro, on mélange ces deux solutions et on prélève 10 c.c. On fait ensuite d'autres prélèvements en des temps convenables.

Titration. — Pour bloquer la réaction et éviter l'hydrolyse de la base de SCHIFF, le prélèvement est versé dans un décanteur contenant 50 c.c. de toluène et 10 c.c. d'acide sulfurique N/10; on agite, l'amine est ainsi captée par l'acide tandis que la base de SCHIFF reste en solution dans le toluène. On décante, lave le toluène à l'eau deux ou trois fois et titre la solution aqueuse en retour par la soude N/20 en présence de bleu de bromophénol..

Fenchylamine

Température: 0°

Temps (heures)	Soude N/10	% transformé
0	9,8	0
7	11,5	17
24	13,7	39
48	15,6	58

Pour avoir 30 %, il faut 16 heures, soit 960 minutes

Nous avons fait également la même mesure à 39°, afin de nous rendre compte de l'importance du coefficient de température.

Fenchylamine

Température: 39°

Temps (heures)	Soude N/10	% transformé
—	—	—
0	10,0	0
0,5	11,0	10
1,5	12,2	22
4	14,1	41
8	15,7	57
25	17,7	77

Pour avoir 30 %, il faut 142 minutes

Entre 0° et 39°, la vitesse est 6, 7 fois plus grande, ce qui correspond à un coefficient de température de 1,6.

Bornylamine

Température: 0°

Temps (heures)	Soude N/10	% transformé
—	—	—
0	10	0
1	11,7	17
2	13,0	30
4	14,5	45
8	15,8	58
25	17,9	79

Pour avoir 30 %, il faut 120 minutes

A 25° il faut 35 minutes pour avoir 30 % (d'après une mesure faite par notre camarade CHILOUET), d'où un coefficient de température qui, dans ce cas encore, est de 1,6.

Néobornylamine

Pour avoir 30 % de base de SCHIFF, il faut 51 minutes à 25°, d'après CHILOUET; à 0° *il faudrait 175 minutes*, nous avons déterminé ce dernier temps par interpolation entre notre mesure à 0° sur la bornylamine et les résultats obtenus par CHILOUET à 25° sur la bornylamine et la néobornylamine, en admettant que dans ce cas le coefficient de température est encore 1,6.

Epibornylamine

Température: 0°

Temps (minutes)	Soude N/10	% transformé
0	10	0
10	10,75	7,5
30	11,7	17
60	12,6	26
150	14,3	43
360	15,8	58
480	16,3	63

Pour avoir 30 %, il faut 75 minutes

Epinéobornylamine

Température: 0°

Temps (minutes)	Soude N/10	% transformé
0	10,0	0
12	11,3	13
25	12,2	22
50	13,5	35
100	15,0	50
320	17,1	71
525	17,8	78

Pour avoir 30 %, il faut 40 minutes

Les amines étudiées se classent alors dans l'ordre suivant; nous indiquons pour chacune d'elles le temps, en minutes, nécessaire à l'obtention de 30 % de base de Schiff à 0° :

Epinéobornylamine	40
Epibornylamine	75
Bornylamine	120
Néobornylamine	175
Fenchylamine	960

Le classement, dans l'ensemble, est comme nous l'avions supposé: il est en accord avec la notion d'encombrement stérique. Nous noterons seulement que l'épinéobornylamine réagit plus vite que l'épibornylamine, alors qu'on s'attendrait à voir l'inverse. L'isomère obtenu par le platine est généralement plus actif que celui obtenu par le sodium.

Conclusions

Dans la première partie de ce travail, nous avons apporté quelques précisions sur les points suivants :

1° Nous avons réussi l'hydrogénation catalytique de la fenchone au noir de platine en opérant sous pression, et montré que le fenchol obtenu ainsi est identique au produit de réduction par le sodium et l'alcool. Nous avons attribué ce résultat au fait que la structure de la fenchone présente peu de dissymétrie de part et d'autre de la fonction cétone.

De même l'hydrogénation au noir de platine de fenchone oxime et de fenchone imine nous a conduit à une amine que nous avons identifié avec la fenchylamine obtenue par réduction à l'hydrogène naissant.

2° Nous indiquons une préparation de fenchone-oxime qui consiste à chauffer une molécule de fenchone avec 1,5 ou 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,9 ou 1,2 molécule de soude en solution hydroalcoolique. Ces conditions expérimentales découlent de l'étude des vitesses d'oximation faite dans la deuxième partie.

Notre procédé a l'avantage de fournir un rendement quantitatif, et d'être très économique par rapport aux autres préparations indiquées.

3° Nous avons préparé l'épibornéol et l'épiisobornéol en réduisant l'épicamphre, soit par l'hydrogène

naissant, soit par le noir de platine, et caractérisé ces deux alcools par leur phthalate acide. Ces corps présentent les constantes suivantes :

Epibornéol. $F = 182-183^{\circ}$, $[\alpha]_D = + 11^{\circ}$ (alcool, 4,5 %)
Phthalate acide. $F = 156-157^{\circ}$, $[\alpha]_D = + 2^{\circ}$ (alcool, 5 %)
Epiisobornéol. $F = 190-191^{\circ}$, $[\alpha]_D = + 17^{\circ}6$ (alcool, 5 %)
Phthalate acide. $F = 163^{\circ}$, $[\alpha]_D = + 37^{\circ}3$ (alcool, 5 %)

4° Nous avons réduit l'épicamphre oxime en épibornylamine par le sodium et l'alcool et épinéobornylamine par le noir de platine et caractérisé ces deux amines par leur dérivé acétylé.

Epibornylamine
 $F = 126-127^{\circ}$, $[\alpha]_D = + 13^{\circ}3$ (alcool absolu)
Dérivé acétylé. $F = 125-126^{\circ}$, $[\alpha]_D = + 58^{\circ}$ (alcool, 5 %)

Epinéobornylamine
 $F = 138-138^{\circ}5$, $[\alpha]_D = + 30^{\circ}$ (alcool absolu)
Dérivé acétylé. $F = 126^{\circ}5-127^{\circ}$, $[\alpha]_D = + 28^{\circ}$ (alcool, 5 %)

5° Nous avons isolé une nouvelle forme cristalline de l'oxime du camphre qui fond à 111° et se présente en petites aiguilles, alors que l'oxime connue fond à 119° et cristallise en gros cristaux monocliniques.

L'oxime 111° se forme en milieu alcalin, à basse température et se transpose en l'oxime 119° par chauffage.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons étudié l'influence de la structure des molécules sur quelques vitesses de réaction: oximation, éthérification, saponification et formation de bases de SCHIFF.

Les résultats de nos mesures nous ont montré que dans la série de l'épicamphre les réactions sont plus rapides que dans la série du camphre.

De même on constate une plus grande réactivité dans la série de l'isofenchone que dans celle de la fenchone.

Ces résultats cadrent bien avec la structure de l'empêchement stérique.

Table des Matières

	Pages
INTRODUCTION	7

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATIONS

CHAPITRE PREMIER. — <i>Série de la fenchone</i>	13
<i>d.</i> fenchone	13
<i>l.</i> fenchol	15
Phtalate acide de fenchyle	19
<i>d.</i> fenchone oximes	23
Fenchylamine	27
Fenchone imine	28
CHAPITRE II. — <i>Série de l'isofenchone</i>	33
Historique	33
<i>l.</i> isofenchol	35
Phtalate acide d'isofenchyle	36
<i>l.</i> isofenchone	37
Semicarbazone	37
CHAPITRE III. — <i>Série de l'épicamphre</i>	39
Epicamphre	40
Isonitrosocamphre	40

	Pages
Camphoquinone	41
Oxyépicauphre	43
Semicarbazone d'épicauphre	44
Oxime d'épicauphre	45
Epibornéol	46
Phtalate acide d'épibornyle	47
Epiisobornéol	49
Phtalate acide d'épiisobornyle	50
Epibornylamine	51
Dérivé acétylé	52
Epinéobornylamine	52
Dérivé acétylé	53
CHAPITRE IV. — <i>Oxime du d. camphre</i>	55

DEUXIÈME PARTIE

MESURE DES VITESSES DE RÉACTION

CHAPITRE PREMIER. — <i>Vitesse d'oximation</i>	61
CHAPITRE II :	
Vitesse d'éthérification	71
Vitesse de saponification des phtalates	74
CHAPITRE III. — <i>Vitesse de formation de base de Schiff</i>	81
CONCLUSIONS	87

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

LE TANTALE

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 7 Octobre 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

L. BRUNTZ



